

08. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 1 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 4 1 1 0 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 1 1 0 6]

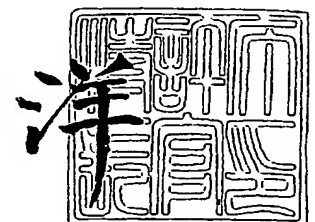
出 願 人
Applicant(s): 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 5 年 3 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2205050136
【提出日】 平成16年 2月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 2/14
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 大島 積
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 中島 潤二
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 林 徹也
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 福本 友祐
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 生田 茂雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

正極と、負極とを備え、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方の表面に、微粒子フィラーを主材とする多孔膜層が一体形成されている二次電池において、

前記微粒子フィラーに一次粒子が複数個、連結集合固着した形状の連結粒子フィラーを含むことを特徴とする二次電池。

【請求項 2】

前記連結集合固着した形状は、加熱処理によって前記一次粒子同士が一部熔融固着した形状である請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記連結粒子フィラーが、金属酸化物からなる請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 4】

前記微粒子フィラーが、金属酸化物からなる連結粒子フィラーと樹脂微粒子とからなることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 5】

前記多孔膜層には、結着剤が含まれ、前記結着剤にポリアクリル酸誘導体からなるバインダーを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 6】

二次電池は、複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを保持しうる材料からなる負極と、非水溶媒とからなる電解液により構成されたりチウムイオン二次電池である請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の二次電池において、前記正極および負極とは独立したセパレータを備えた二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、放電特性に優れた二次電池に関し、特に極板に保護層として設けられた多孔膜層に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に二次電池、例えば、リチウムイオン二次電池などの化学電池では、正極と負極と、それぞれの極板を電氣的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつセパレータで電池群は構成されている。

前述の極板においては、近年は製造品質の向上のために電極板の表面にフィラーとバインダーである樹脂を含む分散スラリーを塗布し熱風にて乾燥し、多孔膜を形成した多孔膜一体型の電極板も提案されている。（特許文献1参照）

また、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体からなるセパレータも提案されている。（特許文献2参照）

一般に多孔膜は粉体状フィラーとバインダーである樹脂に溶媒を添加し、分散機にて多孔膜スラリーを作成する。その時、使用する微粒子フィラー材料は粉末状態で供給され、その詳細は、従来は主に球形である一次粒子と微粒子であることに起因するファンデアワールス力（凝集力）によって弱く集合している形態の粉状粒子であった。図3に主に球形である一次粒子からなる非連結粒子フィラー2の模式図を示す。

そこで、多孔膜が形成されたときに、厚さと多孔性が安定するようにビーズミル等の分散機によって可能な限り一次粒子状に均一に分散することが行なわれている。（例えば特許文献3参照）

【特許文献1】特許第3371301号公報

【特許文献2】特開平10-50287号公報

【特許文献3】特開平10-106530号公報（図2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、従来の一次粒子状に分散したフィラーからなる多孔膜では、分散によって微粒子が多孔膜形成時に高密度に充填されてしまい、多孔膜に占められる空間体積の割合を示す多孔度の値が低くなってしまい、その値の低いことが、高いレートの充放電特性の低下や低温環境における充放電が出来なくなるということが解ってきた。

例えば、前述の電極板の表面にフィラーとバインダーである樹脂を含む分散スラリーを塗布し熱風にて乾燥し、多孔膜を形成した多孔膜一体型の電極板を用いる方法は、製造時の電池群を構成した時の短絡不良等は改善されるものの、電池の充電放電特性は低下し、とくに比較的大きな電流の充電放電時、例えば携帯電話やノートパソコン等の使用可能性がある環境であるところの、0℃以下の温度環境条件下では特性が著しく低下し、実用上大きな課題となっていた。

本発明は、安全性に優れた多孔膜を表面に持つ電極板からなる二次電池において、特に低温に於ける大電流放電が可能な電池を供給することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した結果、次に述べる本発明に至った。

【0005】

本発明の二次電池は、正極と、負極とを備え、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方の表面に、微粒子フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が一体形成されている二次電池において、前記微粒子フィラーに一次粒子が複数個、連結集合固着した形状の

連結粒子フィラーを含むものである。

【0006】

このように、その多孔膜を形成する材料である微粒子フィラーに一次粒子が複数個連結し、集合し、固着した形状である連結集合粒子のものを使用することによって、従来の課題であった大電流の充電放電時における特性を大幅に改善することが可能である。

【0007】

本発明では、前述の分散処理によって容易に一次粒子に分散してしまうファンディアワールス力や乾燥固着による一次粒子凝集型微粒子フィラー材料に代って、一次粒子が複数個連結固着させた形態の連結集合粒子を用いるという構成によって、格段に高い多孔度を有する多孔膜が容易に形成可能になる。

【0008】

一次粒子が複数個、連結固着した連結集合粒子をフィラーとして用いることによって、多孔膜形成時に立体的な連結構造のフィラーが互いに作用し合い、高密度充填を防止したために、従来にない大きな多孔度を有する多孔膜の形成が可能になったものと考えられる。

【0009】

このように、電極板上に多孔度の大きい多孔膜を形成した多孔膜一体型電極板を用いた電池では、従来の課題であった大きな電流の充電放電や、低温環境における充放電特性が解決できる。

【0010】

また、使用する連結粒子は、製造工程にて、塗料製造時に使用される分散機により強いせん断力を受けるために、連結集合固着した形状は、加熱処理によって、一次粒子同士が一部溶融固着した形状であると安定した多孔度を示し、好ましい。

【発明の効果】

【0011】

以上のように本発明によれば、低温放電特性に優れた安全性に優れた二次電池の実現や、低コストで二次電池を製造する方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の好ましい実施の形態を以下に示す。

【0013】

本発明の請求項1に記載の発明は、正極と、負極とを備え、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方の表面に、微粒子フィラーを主材とする多孔膜層が一体形成されている二次電池において、前記微粒子フィラーに一次粒子が複数個、連結集合固着した形状の連結粒子フィラーを含むものである。

【0014】

本発明は、リチウムイオン二次電池のみならず、アルカリ蓄電池等の二次電池に関するものである。これらの二次電池では、一般に、多孔膜を有する電極板を用いた電池の特性では、低温大電流挙動、例えば0℃3C放電特性は、多孔膜の多孔度の大きさに依存することが解っている。そこで本実施の形態においては、この「多孔度」によって本発明の効果を説明をする。

【0015】

なお、多孔度の測定に関しては、例えば以下のように行なう。

【0016】

一次粒子が複数個、固着した樹枝状の微粒子フィラーをバインダーと溶媒中に混合し、ビーズミル分散を行い、適当な細かさのフィルターを通し、多孔膜ペーストを得る。このペーストを金属箔上にドクターブレードによって所定の厚さになるように塗布し試験片を作成し、その塗布膜の多孔度を計算する。この計算において、試験片の多孔膜部分の多孔度は、まず多孔膜の重量と厚さを測定し、フィラーの真密度とバインダーの真密度とそれぞれの添加比率から固形部分の体積を求め、多孔膜全体の体積で除した体積比率から求め

る。

【0017】

容易に一次粒子に分散してしまう従来の微粒子フィラーを用いた場合には、多孔膜の多孔度は、ほとんどすべてが45%以下というような低い値になり、それ以上の多孔度を持つものの作成は困難であった。そしてその場合、例えばリチウムイオン二次電池に応用したときの0℃3C放電特性は満足の行くものではなかった。

【0018】

これに対し、図1に示すように、本発明の粒子が複数個連結した連結粒子フィラー1を使用した場合は、容易に45%以上の多孔度を示す。このような連結粒子形態のフィラーからなる多孔膜は、粒子の材料として酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、酸化タングステン等を用いても同様に高い多孔度を示す。

【0019】

さらに多孔膜層を要する種々の電池系においても、必要に応じ多孔度を制御する必要のある用途には本発明は効果的であり、特に従来困難であった多孔度を高める技術であると考えられる。

【0020】

また、本発明がリチウムイオン二次電池の場合、本発明に使用する連結粒子の一次粒子径は大きすぎると、電池の試作時に、短絡が起こりやすくなるという課題が発生するために、一次粒子の最大粒子径が3μm以下であるのが好ましい。

【0021】

この最大粒子径は、例えばマイクロトラック社等が製作している湿式レーザー粒度分布測定機等により測定することができ、一次粒子がほとんど均質な物質から出来ているため、粒度分布測定においては、体積基準でも重量基準でもほとんど変わらず、粒度分布測定での体積または重量基準での99%値(D₉₉)と同一視することができる。

【0022】

また、一次粒子径が3μmをこえる連結粒子を使用した場合、分散塗料において粒子の沈降が早くなり、例えばリチウムイオン二次電池に応用した場合の短絡防止性などが劣化する。

【0023】

さらに、本発明がリチウムイオン二次電池の場合、本発明に使用する連結粒子の粒子径は大きすぎると、電池の試作時に、通常設計で要望される20μm以下の多孔膜を塗布形成するときに、例えばブレードコーターの塗布ブレードに大きな粒子が引っかかってスジを発生しやすくなり、歩留まりが著しく低下するために、連結粒子フィラーの平均粒子径が、10μm以下であるのが望ましく、2倍以上であると本発明の作用効果が顕著に表れるので好ましい。

【0024】

この連結粒子フィラーの平均粒子径は、一次粒子の場合と同様に、例えばマイクロトラック社等が製作している湿式レーザー粒度分布測定機等により測定することができ、一次粒子がほとんど均質な物質から出来ているため、粒度分布測定においては、体積基準でも重量基準でもほとんど変わらず、50%値(D₅₀)と同一視できる。

【0025】

ほとんどのリチウムイオン二次電池の場合、電池の設計から来る実用的な多孔膜の厚さは20μm以下である。電極板上への多孔膜の塗布はダイノズル方式、ブレード方式等が用いられるが、連結粒子フィラーの大きさが10μmを超えると膜厚20μmの多孔膜を得ようとしたときでさえ、例えば、ブレード方式等では、電極板表面とブレード先端の間隔の隙間に何らかの凝集粒が引っかかり、スジを発生し多孔膜の歩留まりが低下する。このように多孔膜の製造上、連結粒子フィラーの大きさは10μm以下がより望ましい。

【0026】

本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の二次電池において、前記連結集合固着した形状は、加熱処理によって前記一次粒子同士が一部熔融固着した形状であるとし

たものである。

【0027】

連結固着方法の検討では、機械的せん断による凝集粒子作成、バインダーによる凝集粒子の作成を行ったが、いずれもスラリー製造の分散機内で乖離してしまい、もとの一次粒子に戻ることが確認された。これに対し、加熱による連結方式によって作成した連結粒子は例えば一般的な分散方式であるビーズミル分散方式でも離れることがなく、より望ましい。

【0028】

本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の二次電池において、前記連結粒子フィラーが、金属酸化物からなるものである。

【0029】

金属酸化物以外に金属粒子を用いて連結粒子を作成しようとする、加熱雰囲気制御や費用が大きくなり、また電池に適用しようとする場合に、酸化還元電位をよく考慮しなければ、金属粒子が電解液中に溶出し、さらに電極に析出して針状析出物となり短絡の原因となるなど、電池の設計が困難になる。樹脂微粒子では、連結粒子の作成にあたり、実用的な製造コストおよび製造量が達成困難であり、金属酸化物が最も産業上、より望ましい。

【0030】

本発明の請求項4に記載の発明は、請求項1に記載の二次電池において、前記微粒子フィラーが、金属酸化物からなる連結粒子フィラーと樹脂微粒子とからなるものである。

【0031】

本発明の連結粒子フィラーを用いる多孔膜の構成において、必要に応じて微粒子フィラーとして一部樹脂微粒子、例えばポリエチレン微粒子等を用いることも可能である。樹脂微粒子は金属酸化物の比重4前後と比較し、比重が1.1程度と軽くなるために電池の軽量化には有効である。

【0032】

本発明の請求項5に記載の発明は、請求項1に記載の二次電池において、前記多孔膜層には、結着剤が含まれ、前記結着剤にポリアクリル酸誘導体からなるバインダーを含むものである。

【0033】

現在、アルカリ蓄電池またはリチウムイオン二次電池などの二次電池では、捲回構造の電池が主流であるが、この捲回構造のためには、極板等の柔軟性が必要である。

【0034】

ポリアクリル酸誘導体であるバインダーを使用すると、柔軟性の大きい多孔膜が実現できる。最も産業的に応用分野の広い捲回構造の電池を提供するには、本発明のポリアクリル酸誘導体をバインダーに使用することが有効である。

【0035】

本発明の請求項6に記載の二次電池は、複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを保持しうる材料からなる負極と、非水溶媒とからなる電解液により構成されたりチウムイオン二次電池である。

【0036】

本発明の二次電池において、リチウムイオン二次電池であると、本発明の効果が有効である。市場規模の大きいこの分野において、市場における商品の性能や品質に与える効果が大きく、本発明の果たす役割は大きいと考えられる。

【0037】

本発明のリチウムイオン二次電池では、下記に述べるような有機電解液を使用するために、十分な安全設計が基本になっている。本発明の連結粒子フィラーを用いた多孔膜は、電池に優れた耐熱安定性を付与することが可能になるために、特に実施価値が大きくなるといえる。

【0038】

本発明の説明に採用したリチウムイオン二次電池の正極板については、活物質としてコバルト酸リチウムおよびその変性体（アルミニウムやマグネシウムを共晶させたものなど）・ニッケル酸リチウムおよびその変性体（一部ニッケルをコバルト置換させたものなど）・マンガン酸リチウムおよびその変性体などの複合酸化物を挙げることができる。

【0039】

負極については、活物質として各種天然黒鉛および人造黒鉛・シリコン系複合材料・および各種合金組成材料を用いることができる。

【0040】

電解液については、塩として LiPF_6 および LiBF_4 などの各種リチウム化合物を用いることができる。また溶媒としてエチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）を単独および組み合わせて用いることができる。また正負極上に良好な皮膜を形成させたり、過充電時の安定性を保証するために、ビニレンカーボネート（VC）やシクロヘキシルベンゼン（CHB）等の添加剤を少量用いることも可能である。

【0041】

本発明の一つである従来の樹脂製のセパレーターを使用しないリチウムイオン二次電池についても、本発明の連結粒子からなる多孔膜を電極板上に一体形成させることによって、優れた性能の電池が実現できる。本発明により従来の樹脂製のセパレーターが不要になることから低コストの電池が実現できる構成を提供できる。

【0042】

しかしながら、当然のことであるが、その製造工程においては異物の混入に対しては、短絡不良という課題を発生させることから、十分にそれを防ぐクリーン化工程の導入等の対策を講じることが必要である。

【0043】

本発明の請求項7に記載の二次電池は、請求項1から6のいずれかに記載の二次電池において、前記正極および負極とは独立したセパレータを備えたものである。

【0044】

セパレータについては、リチウムイオン二次電池の使用範囲に耐えうる組成であれば特に限定されないが、ポリエチレン・ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムを、単一あるいは複合して用いるのが一般的である。このセパレータにより、短絡防止性が向上し、安全性および信頼性が増す。

【実施例1】

【0045】

本発明の実施例に付いて説明するが、ここで述べる内容は一つの例を示すものであり、本発明はこの内容に限定されるものではない。本実施例においては、アルミナをフィラー材料に、電池系はリチウムイオン二次電池を例に説明する。

【0046】

連結粒子フィラーは、平均粒子径 $0.1\ \mu\text{m}$ のアルミナの一次粒子からなる原料粉末を 1100°C にて20分間焼結し、 15mm のアルミナボールを用いた湿式ボールミルにてサイズ調整し、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の連結粒子フィラーを得た。この連結フィラー100重量部に対し、4重量部のポリアクリル酸誘導体バインダー、溶媒にN-メチルピロリドンを用い、不揮発分60重量%に攪拌機にて調整し、その後直径 0.2mm のジルコニアビーズを内容積の80%充填した内容積 0.6L のビーズミルにて分散し多孔膜ペーストを得た。この実施例のペーストをペーストA1とする。

【0047】

このペーストA1を金属箔上にドクターブレードによって約 $20\ \mu\text{m}$ になるように塗布し試験片を作成した。この試験片の多孔膜部分の多孔度を、多孔膜の重量と厚さを測定し、フィラーの真密度とバインダーの真密度とそれぞれの添加比率から固形部分の体積を求め、多孔膜全体の体積で除した体積比率から求めた。

【0048】

このペーストA1による試験片の走査型顕微鏡写真（SEM写真）を図2に示す。連結粒子フィラー1が、大きな空孔をかたち作り、多孔度が大きいことがわかる。

【0049】

さらに、原料粉末として平均粒子径0.2 μm の酸化チタンの一次粒子を使用した以外は、ペーストA1と同じように作成して多孔膜ペーストを得、同様に多孔度を測定した。この実施例のペーストをペーストA2とする。

【0050】

比較の為に、連結粒子フィラーの替わりに、0.5 μm の微粒子フィラーを使用した以外は、ペーストA1と同じように作成して多孔膜ペーストを得、同様に多孔度を測定した。この比較例のペーストをペーストB1とする。

【0051】

このペーストB1による試験片のSEM写真を図4に示す。非連結粒子フィラー2は、大きな空孔をかたち作くれず、多孔度が大きくないことがわかる。

【0052】

さらに、比較の為に、平均粒子径0.1 μm のアルミナの一次粒子を原料粉末を直径40mmのアルミナバーを用いた振動ミルによる機械的せん断により平均粒径0.5 μm の凝集粒子フィラーを得た。この凝集粒子フィラーをペーストA1の連結粒子フィラーの替わりに使用した以外は、ペーストA1と同じように作成して多孔膜ペーストを得、同様に多孔度を測定した。この比較例のペーストをペーストB2とする。

【0053】

そして、平均粒子径0.1 μm のアルミナの一次粒子を4重量%のPVDFバインダーと混合し、平均粒径0.5 μm の凝集粒子フィラーを得た。この凝集粒子フィラーをペーストA1の連結粒子フィラーの替わりに使用した以外は、ペーストA1と同じように作成して多孔膜ペーストを得、同様に多孔度を測定した。この比較例のペーストをペーストB3とする。

【0054】

以上の結果を（表1）に示した。

【0055】

【表1】

ペースト	使用フィラー	一次粒子径 (μm)	二次粒子 径(μm)	多孔度 (Vol%)
ペーストA1	アルミナ連結粒子	0.1	0.5	60
ペーストA2	酸化チタン連結粒子	0.1	0.5	58
ペーストB1	アルミナ微粒子	0.5	0.5	44
ペーストB2	アルミナ凝集粒子(振動ミル)	0.1	0.5	45
ペーストB3	アルミナ凝集粒子(バインダー)	0.1	0.5	44

【0056】

多孔度は明らかに連結粒子フィラーを用いた本発明が大きな値を示すことが解った。同様に酸化チタンでも連結粒子化したものは高い多孔度を示すことが確認でき、本発明の効果が本実施例にて確認できた。

【0057】

比較例として振動ミル等による機械的せん断による凝集粒子作成、バインダーによる凝集粒子の作成を行ったが、いずれも多孔度が低く、走査型電顕でも定性的に確認したが、もとの一次粒子に戻ってしまっていることが確認された。この原因は、スラリー製造の分散機内でせん断力を受けることにより、比較例の連結粒子は乖離してしまったと考えられる。

【0058】

これに対し、本発明の実施例であるペーストA1の加熱による連結方式によって作成した連結粒子は例えば一般的な分散方式であるビーズミル分散方式でも離れることがなく、高い多孔度を示し、本発明の効果が明確にあることがわかった。

【0059】

(電池での評価)

次に電池にて充放電特性を確認する為に、ペーストA1、A2およびB1を用い、負極板上に多孔膜を形成した試作電池にて本発明の有効性を確認した。

【0060】

後述のように作成した負極板原反上に多孔膜を形成した。以下に負極板、電池試作に用いた正極板の製法を説明する。

【0061】

負極板は、人造黒鉛3kgを、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子結着剤、CMCおよび適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極ペーストを作製した。このペーストを10 μ m厚の銅箔に塗布乾燥した負極原反を得た。この塗布原反を総厚が180 μ m、活物質層密度1.4g/cm³となるようにロールプレス圧延した負極プレス原反を作成した。

【0062】

正極板は次のように作成した。コバルト酸リチウムを、PVDF、アセチレンブラックおよび適量のNMPとともに双腕式練合機にて攪拌し、正極ペーストを作製した。このペーストを15 μ m厚のアルミニウム箔に塗布乾燥し、総厚が160 μ m、活物質層密度が3.3g/cm³となるように圧延した後、円筒型18650に挿入可能な幅にスリットし、正極フープを得た。

【0063】

前述の多孔膜ペーストを上記負極板原反に乾燥膜厚で5 μ m塗布し、円筒電池の電極板の形状に切断加工した。

【0064】

これらの多孔膜一体負極電極板と正極板と15 μ m厚の樹脂製セパレーターを介し、捲回し群を作成した。その群を円筒電池缶に挿入し、5gのEC・DMC・EMC混合溶媒にLiPF₆を1MとVCを3重量%溶解させた電解液を投入し電池A1、A2およびB1を試作した。これらの電池の設計容量は、2000mAhである。

【0065】

以下に、実施例で用いた電池評価方法を説明する。

【0066】

封口後の完成電池（捲回による欠け・クラック・脱落のない良品）について2度慣らし充放電を行い、45℃環境で7日間保存した後、20℃環境において、以下の充放電を行った。

- (1) 定電流放電：400mA（終止電圧3V）
- (2) 定電流充電：1400mA（終止電圧4.2V）
- (3) 定電圧充電：4.2V（終止電流100mA）
- (4) 定電流放電：400mA（終止電圧3V）
- (5) 定電流充電：1400mA（終止電圧4.2V）
- (6) 定電圧充電：4.2V（終止電流100mA）

次に3次間放置後、0℃環境において、以下の充放電を行った。

- (7) 定電流放電：6000mA（終止電圧3V）。

【0067】

このときの容量を0℃3C放電特性とした。

【0068】

また組み立てた電池性能を表2にまとめて示した。

【0069】

【表 2】

ペースト	使用フィラー	放電特性 0°C、3C放電(mAh)
ペーストA1	アルミナ連結粒子	1700
ペーストA2	酸化チタン連結粒子	1200
ペーストB1	アルミナ微粒子	500

【0070】

この結果から、実施例1は大きな多孔度と優れた低温放電特性を示すことが解る。比較例1の連結していない微粒子フィラー系多孔膜を用いたものは、小さな多孔度と低温大電流放電特性が明らかに低かった。

【実施例2】

【0071】

粒子径が0.1 μm ～5 μm の主として一次粒子からなるアルミナ粒子を用い、それぞれ熱処理にて連結微粒子を作成し、前述と同様な方法によって多孔膜スラリーを作成した。

【0072】

安定な多孔膜を作成するには、ペースト作成後フィルター精製等の工程を経るために、例えば数日ペーストは沈降等が起きない安定した塗料である必要がある。大量にバインダーを投入すれば、安定化は可能であるが、実用的な割合、例えばフィラー100重量部に対して4重量部のバインダーを含む系では、検討の結果粒子系に依存することが解った。3 μm 以下の粒子からなる連結粒子フィラーを用いたものは静置沈降安定性が4日以上であった。4 μm 以上の一次粒子からなる連結粒子フィラーを用いた多孔膜ペーストは静置沈降安定性が1日以下と低下した。

【実施例3】

【0073】

一次粒子径0.2 μm のアルミナ粒子を同様に加熱処理し連結粒子化した。そのあと直径3mmもアルミナボールを内容積の30%充填したボールミルを用い、適量の水と加熱連結処理をしたアルミナ粒子を投入し湿式粉碎処理を行った。ボールミル処理時間を変え、0.3 μm ～30 μm の平均粒子径をもつ連結粒子フィラーを作成した。それぞれ前述の方法にて分散し、多孔膜スラリーを得、最も一般的なブレードコーターにて負極電極板上に塗布しようとした。目標厚さは20 μm とした。その結果、連結粒子の平均粒子径が10 μm 以下のものは塗膜形成が可能であったが、10 μm を超える連結粒子を用いたスラリーではスジの発生頻度が多く、実用上実施できないレベルであった。もちろんフィルター精製を更に十分に行うとか、電極板とブレードの間隔が広く出来るように対策は全く不可能なわけではないが、そのための特殊な対策は実際の製造現場の混乱やコストアップの原因になるために避けるべきであろう。その意味で、連結粒子の平均粒径は10 μm 以下が望ましい結果であった。

【実施例4】

【0074】

最も一般的なリチウムイオン電池を例にとると、シート状の電極板を円柱状に巻いた円筒電池や反物状に巻いた角型電池等の構成が一般的である。本発明の多孔膜も電極板状に形成されるために、上記のような捲回構成にされる。そのときに、多孔膜層が硬い場合多孔膜に亀裂や、剥離の課題が発生する。

【0075】

ポリフッ化ビニリデンPVdFを平均粒子径0.5 μm の連結粒子フィラー100重量

部に対して4重量部添加し多孔膜を作成した。円筒電池を作成したところ、短絡不良の発生率が10%と異常に大きくなった。一般的なイオン電池の試作においては短絡不良発生率は0.5%以下である。短絡不良の試作電池を分解したところ、多孔膜に亀裂が多く見られ、特に捲回を中心付近にて顕著であった。

【0076】

これに対し、ポリアクリル酸誘導体である柔らかいゴムバインダーを使用した多孔膜を形成した試作電池では短絡発生率が0.5%以下であった。分解したところ多孔膜表面に亀裂は無く、ポリアクリル酸誘導体である柔らかいゴムバインダーによって柔軟性の大きい多孔膜が形成でき、亀裂の発生が回避できたものと考えられる。

【実施例5】

【0077】

次に、樹脂製セパレーターを使用しない電池の実施例に付いて述べる。前述の実施例1に示した多孔膜ペーストを用い、負極原反上に20 μ mの多孔膜を形成した。樹脂製セパレーターを使用せずに、正極板と重ねて捲回し群を作成し電池を試作したところ、15 μ mの樹脂製セパレーターを用い、負極板上に0.5 μ mの多孔膜を形成した複合電極板を用いた試作電池と同様に優れた低温特性である1650mAhが確認できた。従来の高価な樹脂製セパレーターを使用する必要が無いために、安価に電池の作成が可能になる為に、産業的に極めて有効であると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明の二次電池は、安全性の優れたポータブル用電源等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】 本発明の連結粒子フィラーの模式図

【図2】 本発明の一実施例の試験片のSEM写真

【図3】 従来の非連結粒子フィラーの模式図

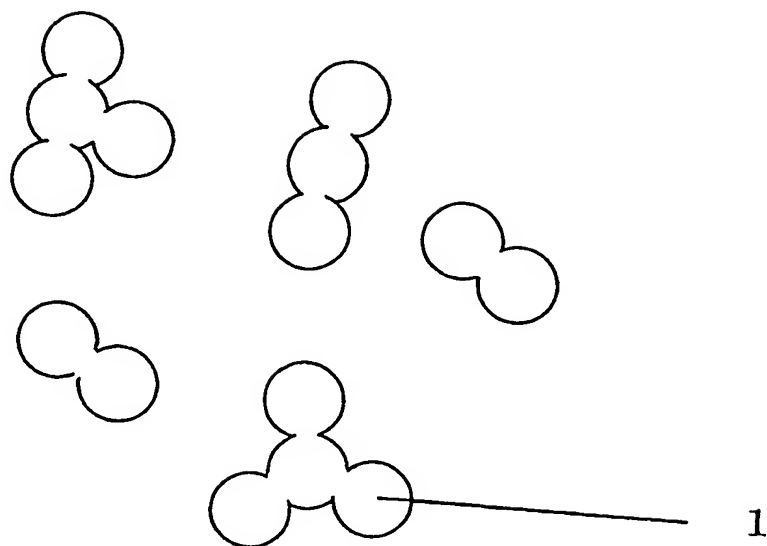
【図4】 従来の一比較例の試験片のSEM写真

【符号の説明】

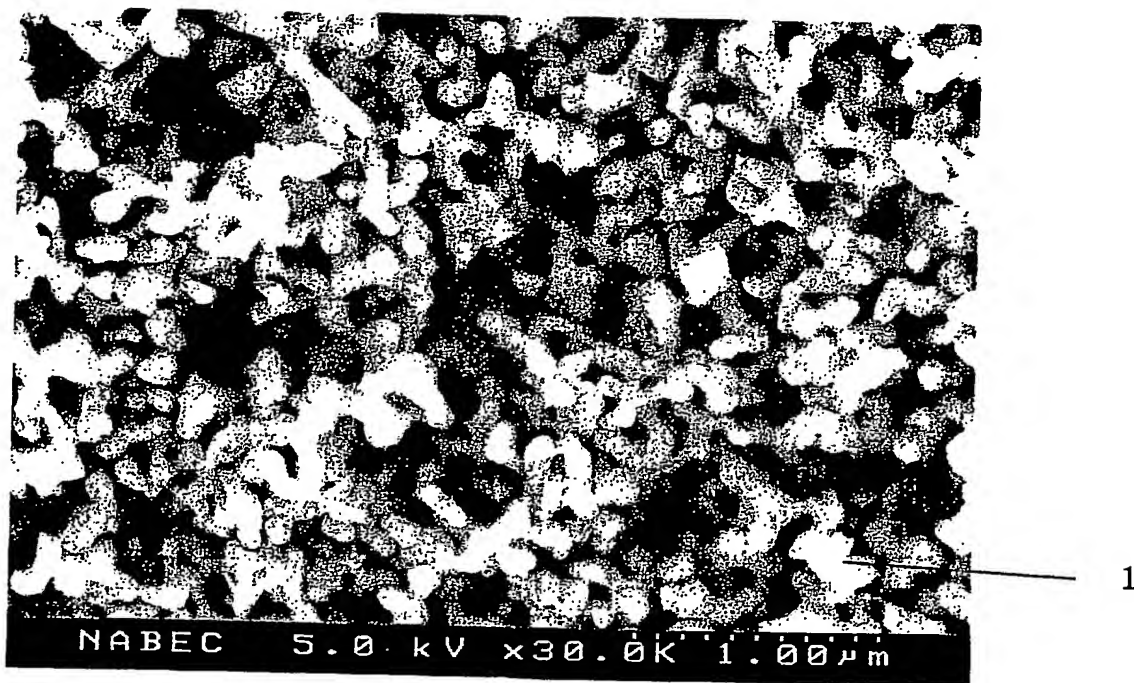
【0080】

- 1 連結粒子フィラー
- 2 非連結粒子フィラー

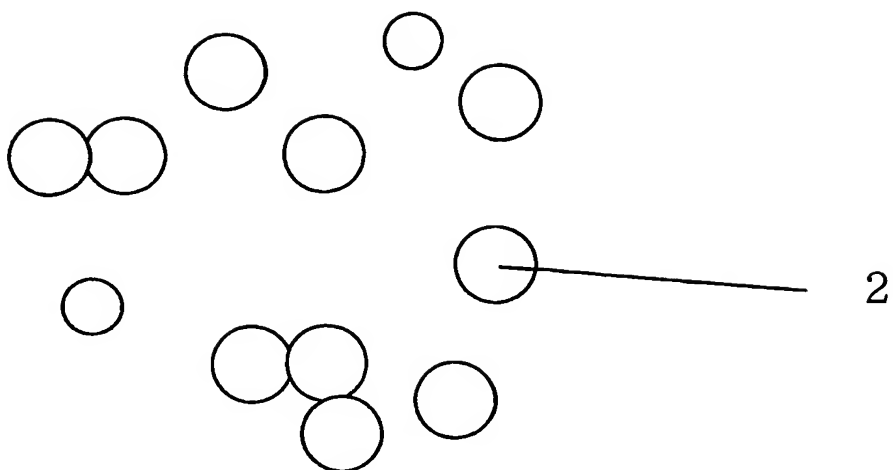
【書類名】図面
【図1】



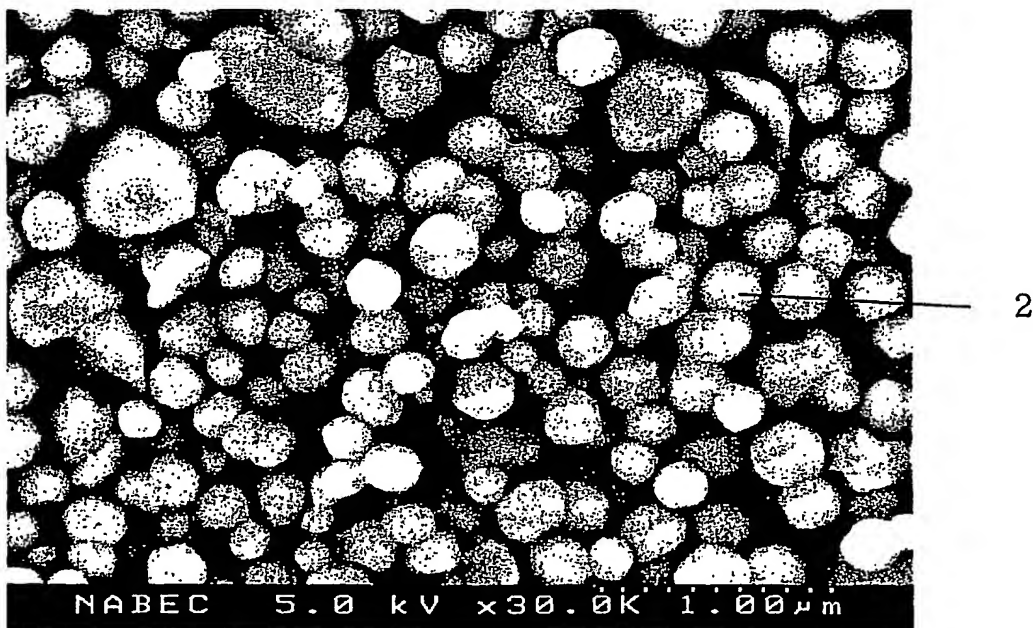
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安全性に優れた多孔膜を表面に持つ電極板からなる二次電池において、特に低温に於ける大電流放電が可能な電池を供給する。

【解決手段】 正極と、負極とを備え、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方の表面に、一次粒子が複数個、連結集合固着した形状の連結粒子フィラーを含む微粒子フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が一体形成されている二次電池とすることにより、高い多孔度を得ることによって、実用上特に重要とされる低温、大電流放電が可能な二次電池を提供する。

【選択図】 図 1

特願 2004-041106

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

1990年 8月28日

新規登録

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001762

International filing date: 07 February 2005 (07.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-041106
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☒ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**